Wir enthalten uns aller Bemerkungen über dieſe intereſſanten Verſuche, da wir auf denſelben Gegenſtand ſpäter zurückzukommen gedenken. Dierbach.

Ueber eine kryſtalliniſche Subſtanz in ätheriſchem Citronenöl, welches lange der Luft ausgeſetzt geweſen war;

von

Boiſſenot *).

Reines ätheriſches Citronenöl wurde zwei Jahre hindurch der Berührung mit der Luft bei einer gleichmäßigen Temperatur in einem Keller überlaſſen. Es befand ſich in einer Flaſche, die blos mit einem Korkſtöpſel verſtopft war, und von Zeit zu Zeit geöffnet wurde, um friſche Luft hineinzulaſſen.

Nach etwa einem Jahre bemerkte man am untern Theil des Stöpſels einige kleine durchſichtige Kryſtalle, jedoch war ihre Anzahl zu gering, um ſie zu ſammeln. Ein Jahr ſpäter wurde das Citronenöl ſehr dick, der Geruch war verändert und der Geſchmack, vorher angenehm, war jetzt ſcharf und ſtechend. Ein Theil des Oels wurde deſtillirt. Während der Deſtillation, beſonders gegen Ende derſelben, ging eine wäßrige ſaure Flüſſigkeit über, auf deren Oberfläche ſich ein, ebenfalls ſaures ätheriſches Oel anſammelte. In der Retorte blieb ein harziger Rückſtand.

Die wäßrige Flüſſigkeit wurde mit Kali geſättigt, ſie lieferte ein zerfließliches Salz, das alle Eigenſchaften des eſſigſauren Kalis beſaß; Schwefelſäure entwickelte daraus

*) Journal de Pharmac. XV. 324.

Dämpfe, die, obgleich von einem besondern Geruch begleitet, doch leicht für essigsaure Dämpfe erkannt wurden, die Flüssigkeit nahm zugleich eine röthliche Farbe an, was auch der Fall bei destillirtem Terpentinöl war. Als die Flüssigkeit einer Temperatur von 7 — 8° über Null ausgesetzt wurde, setzten sich darin nach einigen Tagen kleine Krystalle ab. Diese Krystalle glichen dem Anschein nach denen, welche sich am untern Ende des Stöpsels gebildet hatten, sie waren ganz ungefärbt, durchsichtig, glänzend und schienen eine prismatische Gestalt zu haben. Ihr Geruch war schwach, ihr Geschmack aber scharf und stechend.

Bei einer Temperatur von 43 — 45° schmolzen diese Krystalle, bei einer höhern als die des kochenden Wassers verflüchtigten sie sich. In einer Retorte erhitzt gingen kleine Tröpfchen in die Vorlage über und erstarrten zu einer aus nadelförmigen Krystallen zusammengehäuften Masse.

Auf glühende Kohlen geworfen verflüchtigten sie sich, ohne zu verbrennen. Wurden die Krystalle in einen glühenden Schmelztiegel geworfen, und dieser mit einer Glocke bedeckt, so wurden sie zum Theil zersetzt und der unzersetzt gebliebene Theil setzte sich in der Wölbung der Glocke an.

Kaltes Wasser scheint sie nicht aufzulösen, heißes Wasser löst sie dagegen in solcher Menge auf, daß die Auflösung beim Erkalten fest wird.

Aether und Alkohol lösen sie auch in Kälte leicht, und diese Auflösungen reagiren auf Reagenzpapier weder alkalisch noch sauer.

In concentrirter Salpetersäure lösen sich diese Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur, wie es scheint ohne Veränderung, auf. Bei erhöhter Temperatur hingegen zersetzen sie sich und entwickeln röthliche Dämpfe, ohne jedoch Oxalsäure zu bilden.

Schwefelsäure löst sie augenblicklich auf und färbt sich

damit roth, zugleich entwickelt ſich dabei ein eigenthümlicher Geruch. Die ſchwefelſaure Auflöſung trübt ſich durch Waſſer und es fällt eine weiße harzige Materie nieder, die bei der Temp. des kochenden Waſſers nicht ſchmilzt und in Waſſer und Salzſäure unauflöslich iſt.

Salzſäure löſt ſie ebenfalls in der Kälte; dieſe Auflöſung trübt ſich bei einer etwas geringern Hitze, als die des kochenden Waſſers und wird beim Erkalten wieder klar.

Eſſigſäure löſt dieſe Kryſtalle auch leicht, dahingegen Aetzkali und Natronlauge ſo wie Aetzammoniak ſie nur nach Verhältniß des in ihnen enthaltenen Waſſers aufzulöſen ſcheinen.

Reines ätheriſches Citronenöl wirkt nicht auf ſie, ein Beweis, daß ſie zugleich mit der Eſſigſäure entſtehen, die ſich in dieſen Oelen bei ihrer Berührung mit der Luft bildet, und daß ſie nur durch Hülfe der mit ihnen zugleich entſtehenden Eſſigſäure aufgelöſt bleiben können.

Der bei der Deſtillation erhaltene Antheil von ſaurem ätheriſchen Oel wurde wiederholt ausgewaſchen, um die Säure abzuſcheiden, aber man konnte ſie nicht ganz davon trennen, zu dieſem Endzweck mußte man das Oel in Alkohol auflöſen und die Auflöſung mit Waſſer niederſchlagen. Das Oel war nach der Abſcheidung von gelbbrauner Farbe, und hatte einen aromatiſchen Geruch und ſcharfen ſtechenden Geſchmack. Die Abwaſchflüſſigkeiten wurden bei einer Temperatur von 36 — 40° verdunſtet, ſie lieferten den vorhin beſchriebenen ähnliche Kryſtallen. Das gewöhnliche Citronen- und Bergamottöl erzeugten unter denſelben Umſtänden Kryſtalle von ähnlichen Eigenſchaften. Mehrere andere Oele lieferten ähnliche Stoffe und die nur durch ihre Schmelzbarkeit und ihre Auflöslichkeit verſchieden ſind. Daher kann man, wie ich glaube, annehmen, daß die meiſten ätheriſchen Oele beim Ausſetzen an der Luft Eſſigſäure

und analoge kryſtalliniſche Subſtanzen erzeugen, obgleich dieſelben wegen ihrer verſchiedenen Schmelzbarkeit und Auflöslichkeit nicht als ganz übereinſtimmend angeſehen werden können.

Bemerkung über den Kieſelerdengehalt in der Aſche der Equiſeten;

von

Rudolph Brandes.

Bei einer in Buchner's Repertor. B. XXVIII. 366 bekannt gemachten Analyſe des Equisetum hyemale, von Herrn Diebold, war es mir auffallend, daß in der Aſche dieſer Pflanze keine Kieſelerde gefunden worden war, die nach vielfachen Erfahrungen und nach den Verſuchen von Pictet, John und andern in ſo reicher Menge in der Aſche der Equiſeten enthalten iſt, und die noch kürzlich durch die ſchöne Unterſuchung mehrerer Equiſetum-Arten von Braconnot (dieſes Archiv XXVIII B.) beſtimmt darin nachgewieſen wurde. Im XXIX B. S. 198 von Buchner's Repertorium kömmt Herr Diebold nochmals auf ſeine Unterſuchung zurück, indem er bemerkt, daß er wegen des auffallenden Reſultats ſeiner Analyſe, keine Kieſelerde in der Aſche von Equisetum hyemale gefunden zu haben, nochmals beſondere Verſuche darüber angeſtellt habe, und bei dieſen habe er wiederum keine Kieſelerde erhalten. Das unterſuchte Equisetum war aus dem Schwarzwalde. Buchner äußert ſeine Meinung dahin, daß es auf die Natur des Bodens anzukommen ſcheine, ob die Aſche der Equiſeten Kieſelerde gebe oder nicht.

Um über dieſe Sache einige Aufklärung zu erhalten,